



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 10 312 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
B 29 C 45/16
C 08 L 75/04
C 08 L 77/00
C 08 L 69/00
// B29K 75:00,67:00,
77:00,35:00

⑦ Aktenzeichen: 198 10 312.3
② Anmeldetag: 11. 3. 98
④ Offenlegungstag: 16. 9. 99

DE 198 10 312 A 1

⑦1 Anmelder:
Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 01069
Dresden, DE

⑦4 Vertreter:
Rauschenbach, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 01187
Dresden

⑦2 Erfinder:
Lehmann, Dieter, Dr., 01640 Coswig, DE; Hupfer,
Bernd, 01307 Dresden, DE; Bräuer, Matthias, Dr.,
01277 Dresden, DE; Reinhardt, Gerd, 01827 Graupa,
DE; Schweikle, Dietlinde, 73430 Aalen, DE

⑥6 Entgegenhaltungen:
C.Jaroschek, "Spritzgießen von Formteilen aus
mehreren Komponenten", Doktorarbeit an
Technischer
Hochschule Aachen 1993, S.14-61;
C.Jaroschek, W.Pflegler, Kunststoffe 84 (1994) 6,
Carl Hauser Verlag, München 1994, S.705-710, "Har-
te und weiche Kunststoffe kombinieren";
T.Zipp, "Fließverhalten beim 2-komponenten-
Spritzgießen", Doktorarbeit an Technischer Hoch-
schule Aachen 1992, S.1-9, 20-31;
Kunststoff Handbuch, Polyurethane, Bd.7, Hauser
Verlag 1993, Pkt.2.1.2.1 und Pkt.2.1.2.2 sowie
S.28, Abs.3;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 **Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen**

⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein reaktives Mehrkomponentenspritzgießen, wobei die dadurch hergestellten Verbindungen beispielsweise in Wasserführungssystemen als eingespritzte Dichtungen Anwendung finden.
Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, beim Mehrkomponentenspritzgießen an der Grenzfläche oder in der Grenzflächenregion zwischen zwei oder mehreren Materialien eine verbesserte Haftung zu erreichen.
Gelöst wird die Aufgabe durch ein reaktives Mehrkomponentenspritzgießen, bei dem zwei Massen über Spritzdüsen in ein Werkzeug eingebracht werden, wobei eine der Massen ein Polyamid und/oder ein Polyester und/oder ein Polycarbonat und/oder ein zweites Polyurethan und/oder eine härtbare Reaktionsmasse ist, und die andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer ist, wobei mindestens eine der beiden Massen modifiziert eingesetzt wird.

DE 198 10 312 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein reaktives Mehrkomponentenspritzgießen, durch welches beispielsweise Hart-Weich-, Hart-Hart-, Hart-Weich-Hart- oder Weich-Hart-Weich-Verbindungen im Zweitakt-Verfahren, im Sandwichmoulding-Verfahren oder im Overmoulding-Verfahren hergestellt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch auf dem Gebiet des Zweikomponenten-Spritzpressens angewendet werden.

Derartig hergestellte Verbindungen finden beispielsweise in Wasserführungssystemen als eingespritzte Dichtungen oder bei Griffelementen zur Verbesserung der Haptik Anwendung.

Das Mehrkomponentenspritzgießen ist ein technologisch komplizierter Prozeß und erfordert einen hohen ingenieurtechnischen Standard (C. Jaroschek, Aachener Beiträge zur Kunststoffverarbeitung, Verlag der Augustinus Buchhandlung, ABK Band 22).

Das Zweikomponentenspritzgießen z. B. zur Herstellung von Hart-Weich- und Hart-Weich-Hart-Verbindungen aus verschiedenen Materialien zur Erweiterung der Gebrauchseigenschaften von Produkten ohne kostenaufwendige zusätzliche Zwischenschritte, wie Kleben oder Fügen, ist bekannt und wird zukünftig an Bedeutung gewinnen (T. Zipp, Aachener Beiträge zur Kunststoffverarbeitung, Verlag der Augustinus Buchhandlung, ABK Band 3).

Der Einsatz verschiedener Kunststofftypen für das Mehrkomponentenspritzgießen besitzt aufgrund von Verträglichkeitsproblemen zwischen den einzelnen Komponenten Grenzen. Die Verträglichkeit ist zur Zeit für die kombinierte Anwendung bei vorgegebenen Qualitätskriterien einschließlich der Dauerbelastung der Verbindung ein wichtiges Kriterium.

Probleme treten auf, wenn unverträgliche oder wenig verträgliche Kunststofftypen miteinander kombiniert werden sollen. Die Eigenschaften für diese Produkte werden dann bestimmt durch die Schwachstelle, welche die Grenzfläche des Verbundes von zwei Komponenten bildet. In dieser Region beginnt vorzugsweise die Delamination. Empirisch wurden Verträglichkeiten beim Kombinieren aufgestellt, die aufgrund fehlender genormter Prüfmethode nicht oder nur eingeschränkt vergleichbar sind und den wachsenden Ansprüchen nur bedingt gerecht werden.

Ein zentrales Problem beim Zweikomponentenspritzgießen ist die Verbundhaftung an der Grenzfläche zwischen den Materialien.

Bei einer Vielzahl von Anwendungen in der Mehrkomponententechnik mit unterschiedlichen Materialien werden die eingesetzten Materialien über eine spezielle Werkzeugauslegung formschlüssig miteinander so verknüpft, daß sie dadurch unlösbar verbunden sind.

Für nichtmechanische Verbindungen zwischen zwei verschiedenen Kunststoffen wurde häufig die Adhäsion zur Beschreibung der Verbundhaftung herangezogen. Rein adhäsive Kräfte (Van der Waals-Kräfte) mit Bindungsenergien im Bereich von 20 bis 40 kJ/mol beschränken sich auf den Kontakt in den Grenzflächen und sind reversibel. Als alleinig wirkende Bindekraft wird die Adhäsion als nicht ausreichend für eine dauerhafte und feste Haftung eingeschätzt (Kunststoffe 84 (1994) 6, 705-710).

Mit der Weiterentwicklung der Modellvorstellungen wird der Haftungsmechanismus bei Mehrkomponenten-Verbindungen bevorzugt auf ein Verschweißen der Komponenten an deren Grenzflächen (Interdiffusion der Molekülketten) zurückgeführt. Dieses Verschweißen soll beim Kontakt der Schmelze des Materials 2 mit der Grenzfläche des erkalteten Materials 1 erfolgen, wenn die Schmelztemperatur des Ma-

terials 2 beim Auftreffen auf die Grenzfläche des Materials 1 höher ist als dessen Schmelztemperatur. Schon bei geringen Diffusionstiefen sollen hohe Verbundfestigkeiten durch eine Verschlaufung der Molekülketten miteinander entstehen.

Die Diffusionstiefe ist aufgrund der geringen Schmelzkontaktzeit bis zum Erstarren relativ klein. Der Interdiffusionsvorgang wird nach diesem Modell vorzugsweise durch die verfahrenstechnisch herrschenden Temperatur- und Zeitbedingungen bestimmt. Aktuelle Ergebnisse belegen, daß das Modell zur Beschreibung der Verhältnisse an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien über Verschweißen/Interdiffusion der Polymerketten für zahlreiche Anwendungsfälle nicht ausreichend ist.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, beim Mehrkomponentenspritzgießen an der Grenzfläche oder in der Grenzflächenregion zwischen zwei oder mehreren Materialien eine verbesserte Haftung zu erreichen.

Die Aufgabe wird durch die in Anspruch 1 angegebene Erfindung gelöst. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Durch die Erfindung werden zur Verbesserung der Haftfestigkeit des Verbundes zweier oder mehrerer Komponenten Materialien eingesetzt, bei denen während des Herstellungsprozesses gezielt chemische Reaktionen hervorgerufen und genutzt werden. Durch die thermische Aktivierung mindestens einer Komponente der eingesetzten Polymere in der Schmelze werden zusätzliche chemische, d. h. kovalente Bindungen, an der Grenzfläche oder in der Grenzflächenregion zwischen den Komponenten als Grundlage für die feste und dauerhafte Verbindung ausgebildet.

Dabei wird die Schmelzeenergie in der Spritzgießmaschine zur chemischen Aktivierung für mindestens eine der Materialkomponenten genutzt. Aufgrund der kurzen Zykluszeiten müssen die chemischen Reaktionen für diese Art der Schmelzomodifizierung von Kunststoffen sehr schnell verlaufen.

Ein derart chemisch modifiziertes/aktiviertes Material wird erstens auf ein höher oder nicht schmelzendes Material aufgespritzt. Ein Verschweißen oder Verschmelzen kann an der Grenzfläche nicht stattfinden, sondern es erfolgt die Ausbildung von zusätzlichen chemischen Bindungen, die zu einer erhöhten Haftfestigkeit führen.

Vorteilhaft sind Materialkombinationen, wie:

Thermoplast - Thermoplast

Thermoplast - Elastomer

Duroplast - Thermoplast

Duroplast - Elastomer

Zweitens können die Komponenten als Schmelze gemeinsam in einem Sandwich-Moulding-Verfahren gespritzt werden.

Durch Schmelzeaktivierung zusätzlicher reaktiver Gruppen (Isocyanat- und/oder Uretdiongruppen) in der Polyurethan-Komponente und Umsetzung mit aktiven Gruppen in der zweiten Komponente, bestehend aus Amino- und/oder Amid- und/oder aromatischer Hydroxy- und/oder aliphatischer Hydroxy- und/oder NH-Imid- und/oder OH-Oxim- und/oder Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydridgruppen können in der Grenzschicht/Grenzschichtregion des Verbundes zusätzliche chemische Bindungen erzeugt werden, die zu einer wesentlich verbesserten Verbundhaftung führen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Formteil/der Verbund bei Raumtemperatur und normaler Luftfeuchtigkeit konditioniert wird. Eine Konditionierung unter speziellen Bedingungen, erhöhte Temperatur, erhöhte Luftfeuchtigkeit und gegebenenfalls bei Zusätzen an Alkohol, Ammoniak oder Amin ist ebenfalls vorteilhaft.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfah-

rens ist, daß die Materialkombinationen direkt herstellbar sind, die sonst nur in aufwendigen und kostenintensiven Arbeitsschritten realisiert werden können. So können erfindungsgemäß auf einfache Weise dauerhafte Verbindungen erreicht werden.

Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Die Herstellung eines modifizierten TPU (thermoplastischen Polyurethans) erfolgt durch Compoundierung eines handelsüblichen TPU der Type Elastollan C 60 D in einem Doppelschneckenextruder unter Zudosierung von 5 Ma.-% MDI (Methyldiphenylendiisocyanat) mit einer Dosierwaage. Das MDI wird in das TPU homogen eingearbeitet. Der austretende Strang wird granuliert. Dieses Produkt wird für die Folgeversuche als modifiziertes TPU eingesetzt.

Weiter wird zur Herstellung eines Zweikomponenten-Zugstabes als Formteil als erste Komponente Polyamid 6 unverstärkt (Ultramid B3K) und als andere Komponente das modifizierte TPU eingesetzt und bei Werkzeugtemperaturen von $T_{WE} = 60^\circ\text{C}$ und Temperaturen der Düsen der Spritzgießmaschine von $T_{Düse1} = 255^\circ\text{C}$ (erste Komponente) und $T_{Düse2} = 220^\circ\text{C}$ (andere Komponente) das Formteil durch Spritzgießen hergestellt.

Bei anschließender Kontrolle der Verbundfestigkeiten ergeben sich folgende Werte:

PA6 unverstärkt/TPU unmodifiziert $\rightarrow 8 \text{ MPa}$ (Stand der Technik)

PA6 unverstärkt/TPU modifiziert $\rightarrow 24 \text{ MPa}$

Beispiel 2

Zur Herstellung eines Zweikomponenten-Zugstabes als Formteil wird als erste Komponente Polyamid 6 glasfaserverstärkt (Ultramid B3EG6) und als andere Komponente das modifizierte TPU (hergestellt entsprechend Beispiel 1) eingesetzt und bei Werkzeugtemperaturen von $T_{WE} = 60^\circ\text{C}$ und Temperaturen der Düsen der Spritzgießmaschine von $T_{Düse1} = 260^\circ\text{C}$ (erste Komponente) und $T_{Düse2} = 220^\circ\text{C}$ (andere Komponente) das Formteil durch Spritzgießen hergestellt.

Bei anschließender Kontrolle der Verbundfestigkeiten ergeben sich folgende Werte:

PA6 glasfaserverstärkt/TPU unmodifiziert $\rightarrow 12 \text{ MPa}$ (Stand der Technik)

PA6 glasfaserverstärkt/TPU modifiziert $\rightarrow 19 \text{ MPa}$

Beispiel 3

Zur Herstellung eines Zweikomponenten-Zugstabes als Formteil wird als erste Komponente Polycarbonat (PC Lexan 121) und als andere Komponente das modifizierte TPU (hergestellt entsprechend Beispiel 1) eingesetzt und bei Werkzeugtemperaturen von $T_{WE} = 60^\circ\text{C}$ und Temperaturen der Düsen der Spritzgießmaschine von $T_{Düse1} = 290^\circ\text{C}$ (erste Komponente) und $T_{Düse2} = 220^\circ\text{C}$ (andere Komponente) das Formteil durch Spritzgießen hergestellt. Bei anschließender Kontrolle der Verbundfestigkeiten ergeben sich folgende Werte:

Polycarbonat/TPU unmodifiziert $\rightarrow 2 \text{ MPa}$ (Stand der Technik)

Polycarbonat/TPU modifiziert $\rightarrow 14,5 \text{ MPa}$

Beispiel 4

Zur Herstellung eines Zweikomponenten-Zugstabes als

Formteil wird als erste Komponente Polyamid 6 (Ultramid B3K) und als andere Komponente modifiziertes TPU (Elastollan 1185 A 10) eingesetzt und bei Werkzeugtemperaturen von $T_{WE} = 60^\circ\text{C}$ und Temperaturen der Düsen der Spritzgießmaschine von $T_{Düse1} = 255^\circ\text{C}$ (erste Komponente) und $T_{Düse2} = 215^\circ\text{C}$ (andere Komponente) das Formteil durch Spritzgießen hergestellt.

Bei anschließender Kontrolle der Verbundfestigkeiten ergeben sich folgende Werte:

Polyamid 6/TPU unmodifiziert $\rightarrow 4 \text{ MPa}$ (Stand der Technik)

Polyamid 6/TPU modifiziert $\rightarrow 12 \text{ MPa}$

Patentansprüche

1. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen, bei dem zwei Massen über Spritzdüsen in ein Werkzeug eingebracht werden, wobei eine der Massen ein Polyamid und/oder ein Polyester und/oder ein Polycarbonat und/oder ein zweites Polyurethan und/oder eine härtbare Reaktionsmasse ist, und die andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer ist, wobei mindestens eine der beiden Massen modifiziert eingesetzt wird.
2. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem als andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer eingesetzt wird, bei dem in der Synthese oder durch nachträgliche Modifizierung über reaktive Extrusion ein Überschuß an Isocyanatgruppen mit einem Verhältnis von Hydroxygruppen zu Isocyanatgruppen von 1 : 1,05 bis 1,50 eingestellt ist.
3. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 2, bei dem als andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer eingesetzt wird, bei dem ein Verhältnis von Hydroxygruppen zu Isocyanatgruppen von 1 : 1,05 bis 1,3 eingestellt ist.
4. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 2, bei dem als andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer eingesetzt wird, bei dem der Überschuß an Isocyanatgruppen durch reaktive Extrusion eingestellt ist.
5. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 2, bei dem als andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer eingesetzt wird, bei dem der Überschuß an Isocyanatgruppen durch Zugabe von Diphenylmethan-diisocyanat eingestellt ist.
6. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 2, bei dem als andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer eingesetzt wird, bei dem der Überschuß an Isocyanatgruppen durch Zugabe von Uretidion-diisocyanat und/oder Uretidion-urethan-oligomer oder Urethan-urethan-polymer eingestellt ist, wobei solche Uretidione eingesetzt werden, die bei Temperaturen $\leq 250^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\leq 220^\circ\text{C}$ zu Isocyanatgruppen spaltbar sind.
7. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem als erste Masse ein unmodifiziertes oder modifiziertes Polyamid eingesetzt wird.
8. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem als erste Masse ein modifiziertes Polyamid mit einer erhöhten Konzentration an aliphatischen und/oder phenolischen Hydroxygruppen und/oder primären oder sekundären Aminogruppen einge-

setzt wird.

9. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem als erste Masse ein unmodifiziertes oder modifiziertes Polycarbonat mit einer erhöhten Konzentration an phenolischen Hydroxygruppen eingesetzt wird. 5

10. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem als erste Masse eine härtbare Reaktionsmasse vom Typ der Epoxidharze, der Phenol-Formaldehyd-Harze, der Melamin-Formaldehydharze, 10 der Harnstoff-Formaldehydharze und/oder ein Gemisch dieser Harze eingesetzt wird.

11. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem die zwei Massen über eine gemeinsame Spritzdüse in das Werkzeug eingebracht 15 werden.

12. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem eine Konditionierungsatmosphäre mit einer erhöhten Konzentration an Feuchtigkeit eingesetzt wird, die zusätzlich alkoholische und/oder ammoniakalische und/oder ammonische Bestandteile enthalten kann. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65